

メカニカルアロイング法を用いた LaAl 系合金の創製とその水素親和性

信木 関*, 久慈 俊郎**, 旗手 稔*

Synthesis of LaAl Alloys by Mechanical Alloying Method and Their Hydrogenation Properties

Tohru NOBUKI, Toshio KUJI and Minoru HATATE

Synopsis

We have demonstrated in our previous report that the excess energy created during mechanical alloying (MA) yielded alloying of couples with negative mixing enthalpy and the new ternary bcc phase was formed. It was noticed that the important issue there was the structural correlation between the Laves phase and bcc structures. The aims of this study is to synthesize LaAl₂ based bcc alloys in structural relation to the Laves phase structure with additive element V, and to clarify the above issue on the structure and hydrogenation. The parent materials used in this study were LaAl₂ and V metal powders. The MA was performed under Ar gas atmosphere and the rotation speed is 710 rpm. The ratio of powder to ball weight is 1 : 40.

The results are summarized as follows: 1) We could not synthesis the single bcc phase from 60 hours of MA. After 60 hours of MA, amorphous phase was formed. 2) From the TEM bright image observation, we have confirmed that the alloy is composed by nano size particles such as 20 nm of diameter of crystalline particles. 3) The TDS was used to measure the hydride properties of the synthesized powders. The results showed that hydrogen was not absorbed after hydrogenation treatment.

Keywords : Mechanical alloying, Laves phase, Aluminum Lanthanum, Mechanical grinding, X-ray diffraction, Nano crystalline, TEM observation

1. 緒言

メカニカルアロイング法(以下 MA 法)は、異種粉末を高エネルギーのボールミルで原子レベルまで混合する方法であり結晶質あるいは非晶質合金粉末が合成できる。よって、ミリング条件で合成粉末のさらにはその焼結体の組織や性質を制御できる可能性があり、均一微細な組織で高温強度あるいは超塑性に優れた金属間化合物の製造方法として極めて有望である¹⁻³⁾。

著者らはこのことに着目し、MA によって加えられる過剰な機械的エネルギーは、従来合金化不可能とされてきた元素の組み合わせを可能とすること、合金の組成範囲を拡げることを可能とすることを明らかにし、また、

創製粉末の新規機能性の発現を目的として水素吸収特性について報告してきた⁴⁻⁷⁾。すなわち、C14 構造ラーベス相の CaMg₂ 合金と bcc 構造の V 元素について MA を行うことにより、bcc 構造を有する CaMg₂V 系合金が創製でき、本創製合金粉末は、不可逆ながらおよそ 3 mass% の水素を吸収できた⁸⁾。このことは、秋葉らの 'Laves phase related BCC solid solution'⁹⁾ や、他報^{10,11)} を裏付ける結果であり、bcc 構造合金の創製へのラーベス相の相関性と合金の新規機能性の発現に期待される結果である。

そこで本研究では、これまでに合金創製に成功した¹²⁾ 構造と同型の MgCu₂ 型構造に着目し、既報告⁸⁾ より原子

*近畿大学工学部機械工学科

**東海大学開発工学部物質化学科

Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Kinki University.

Department of Materials Chemistry, School of High - Technology for Human Welfare, Tokai University.

サイズ比が大きい組み合わせとなる, LaAl_2 合金と bcc-V の組成粉末の MA を試み, 創製粉末とその得られる組織形態について詳細に調査を行い, 合金性状におよぼす MA 時間の影響について比較検討し, さらに水素との親和性についても明らかにすることを目的とした。

2. 実験装置および方法

2.1 試料合成方法

原料粉末は, 高純度化学(株)より購入した, 純度が 3N, 粒径は $100\ \mu\text{m}$ 以下の LaAl_2 合金および高純度化学(株)製の純度 2N, 粒径 $75\ \mu\text{m}$ 以下の純 V 粉末である. この原料粉末の SEM 写真を Fig. 1 に示し, XRD による粉末の回折パターンを Fig. 2 に示した。

合金の合成に用いたメカニカルアロイング装置は, Fig. 3 に示すように, (株)日新技研製の高効率振動型ボールミル装置・スーパーミスニ NEV-8 号を用いた. その MA 条件は, 目標組成となるよう LaAl_2 -V 合金を種々

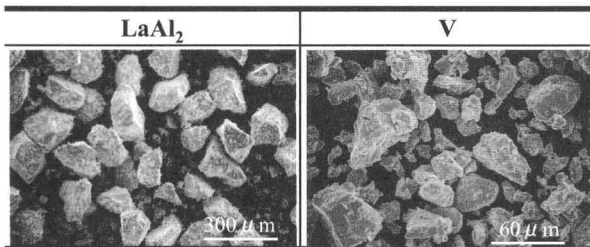


Fig. 1 SEM micrographs of initial powders.

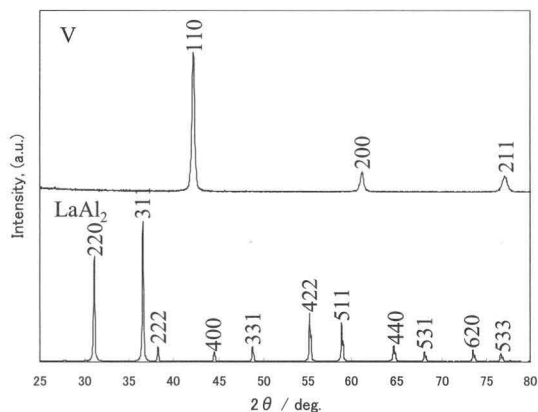


Fig. 2 XRD patterns of initial powders.

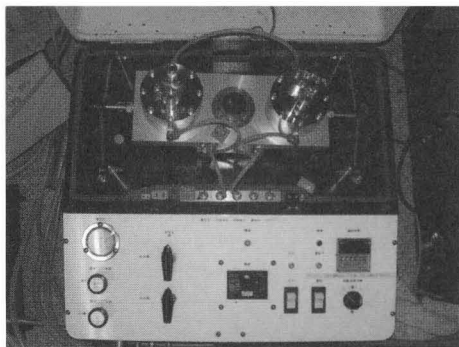


Fig. 3 General view of the mechanical alloying machine.

計量を行ったのち, アルゴンガス雰囲気としたグローブボックス内で, SUS 製ステンレスポットに MA ボールとともに封入し, 密閉した. また試料粉末と MA ボールとの重量比は, 1/40 とし, MA ボールはポットと同組成の SUS 製を用いた. なお, MA 時間は, 60 時間までとし, ポットの回転数は 710 rpm とした。

2.2 創製試料分析方法

得られた試料粉末の表面性状, 粒径の測定には, 走査型電子顕微鏡(SEM) Hitachi FE-SEM S-4000 を用い, 構造解析には, 粉末 X 線回折装置(XRD) Mac Science MPX-3($\text{Cu-K}\alpha$, 40kV-30mA), 熱的安定性評価には, Ar ガス雰囲気中での示差走査熱量分析装置(DSC) Rigaku DSC8230 を用いた。

またさらに詳細な粉末の構造解析には, Ga イオンを用いた集束イオンビーム装置(FIB) Hitachi FB-2000A にて試料を $100 \sim 150\ \text{nm}$ に薄片化加工したのち, 加速電圧を 200 kV とし, 透過型電子顕微鏡(TEM) Hitachi FE-TEM HF-2200TU および走査透過型電子顕微鏡(STEM) Hitachi HF-2210 を用いて分析を行った. また, 粉末の微小領域での元素分析には, エネルギー分散型 X 線元素分析装置(EDX) Noran Instruments Vantage を使用した。

なお, 創製合金の水素との親和性評価については, 昇温脱離装置(TDS) Anelva M-100QA を用いて四極子イオン管による測定から, 常温から 500°C までの昇温時の水素スペクトルのイオン量, 水素分圧などを観察した. また, TDS 測定時の昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。

3. 実験結果および考察

Fig. 4 に, 60 時間までの MA によって得られた粉末の SEM による観察写真を示す. 同図より得られた粉末は, 40 時間の MA により良好に粉砕が進んでおり, 粉末は粉砕された微粉末の集合体として存在していることがわ

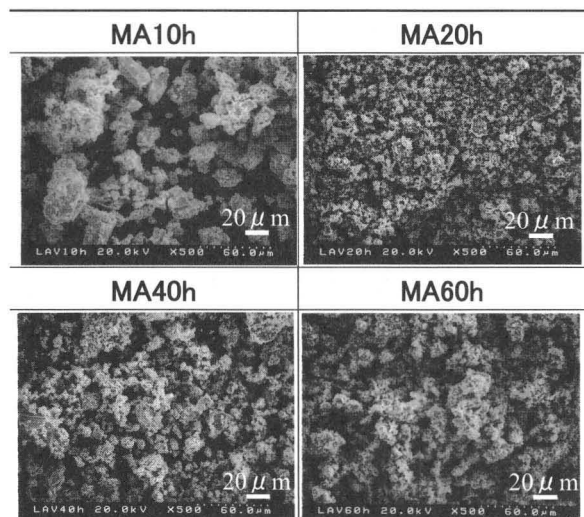


Fig. 4 SEM micrographs of LaAl_2 -V mixtures prepared by mechanical alloying for various time.

かる。MA を 60 時間行ったものは、40 時間の MA を行ったものと比較すると、粉末粒径には大きな違いが見られておらず、粉末の表面状態は同様であるといえる。

Fig. 5 に、試料の XRD 測定結果について示す。同図より、MA 時間を長くすると、LaAl₂ 合金および V の回折ピークは大きくブロードニングしている。また、同図中 MA を 60 時間行った試料(d)では、試料の回折ピーク位置に違いが見られるが、ピークより算出された格子定数は bcc-V のそれと大きく変わらないことがわかった。すなわち、本結果より、本創製試料粉末は、合金化に伴う明瞭な回折ピークが認められないことから、合金化が達成されていないと考察される。

この MA を 60 時間行った試料粉末についての DSC 測定を行った結果、MA による格子ひずみの解放にともなう、発熱のピークは認められなかった。また MA を 10 から 40 時間行った他の試料でも同様の結果を示し、MA により発生した過剰エネルギーは、試料粉末に有効に導入されていないことがわかった。

Fig. 6 は、ラーベス相である LaAl₂ 合金のみを 10, 20, 40 および 60 時間のメカニカルグライディング(MG)

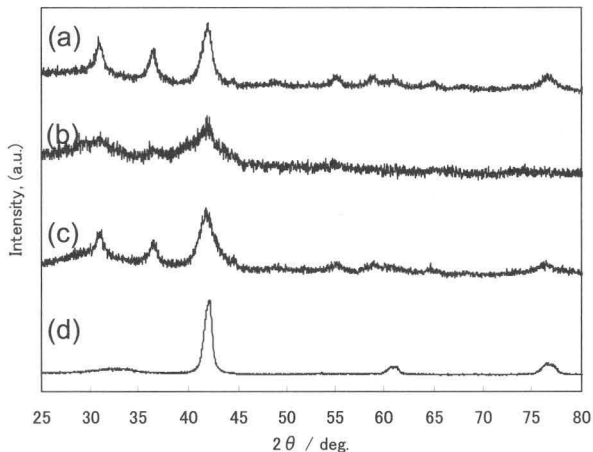


Fig. 5 XRD patterns of LaAl₂-V mixture prepared by mechanical alloying for various time.
(a) 10h, (b) 20h, (c) 40h, (d) 60h

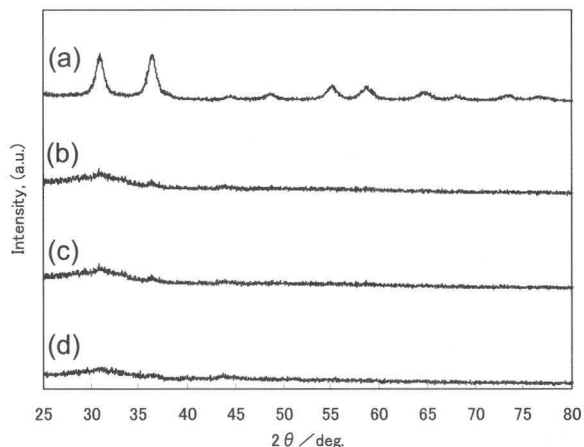


Fig. 6 XRD patterns of LaAl₂ alloy prepared by mechanical grinding for various time.
(a) 10h, (b) 20h, (c) 40h, (d) 60h

した場合の XRD 測定結果について示した。同図より、LaAl₂ 合金を MG した場合、回折ピークは大きくブロードニングし、20 時間以上の MG により、回折パターンはハローなピークを示すことがわかる。すなわち、Fig. 5 の結果は MA により LaAl₂ 相が非晶質化し、添加した V の回折ピークが現れたものと理解できる。

そこで、MA を 20 および 60 時間行った試料についての EDX による元素分析を行った。その結果をそれぞれ Fig. 7 および 8 に示す。Fig. 7 の MA を 20 時間行ったもの、および Fig. 8 の 60 時間行ったものともに、粉末試料の元素マッピングには大きな濃淡の差は認められず、添加した V は良好にナノサイズにまで粉碎され、試料内

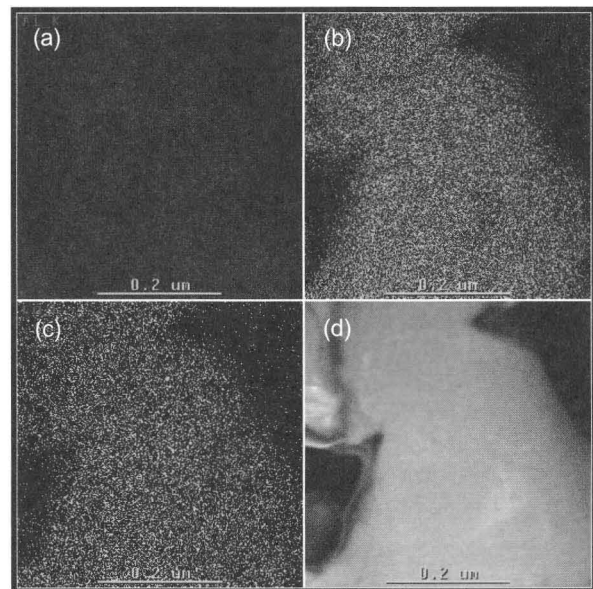


Fig. 7 EDX elemental mapping images of LaAl₂-V mixture after 20 hours of mechanical alloying.
(a) Al_Kα, (b) V_Kα, (c) La_Lα, (d) ZC

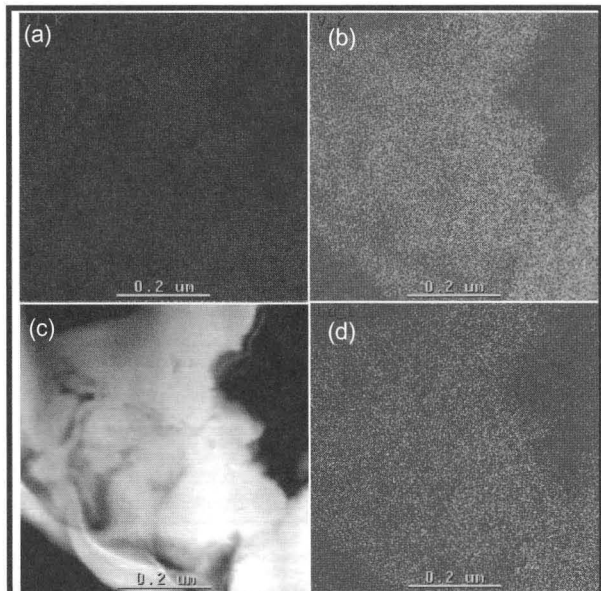


Fig. 8 EDX elemental mapping images of LaAl₂-V mixture after 60 hours of mechanical alloying.
(a) Al_Kα, (b) V_Kα, (c) ZC, (d) La_Lα

部に一様に分布していると考察される。また、得られた EDX スペクトラムより定量化した粉末組成は、合金の目標組成にほぼ等しく、観察箇所および MA 時間によって大きな違いは認められなかった。

さらに、より詳細な試料粉末の組織、性状を明らかにする目的で、本試料への STEM 像観察および TEM 観察を実施した。

Fig. 9 は、MA を 20 時間行った試料を FIB により薄片化したあとに観察した TEM 透過像である。試料周囲は、Pt-Pd 膜と、FIB 加工時の Ga イオンに起因する白色の組織が観察されるが、粉末試料は、MA 時の塑性流動に起因する濃淡のついた積層状の組織が観察され、また、球状の黒色の点がまばらに存在している。この黒色の点は、TEM/EDX による微小元素分析より、添加した V と同定された。すなわち添加を行った V は、MA により直径 20 nm 程度に粉碎され、母相の LaAl 相に均等に分布しているものと考えられる。

Fig. 10 には、MA を 60 時間まで行った試料の TEM 透過像を示した。なお観察方法は、Fig. 9 に示した方法と同様とした。同図の組織は、上述の Fig. 9 に示したよ



Fig. 9 STEM micrograph of $\text{LaAl}_2\text{-V}$ mixture after 20 hours of mechanical alloying.



Fig. 10 STEM micrograph of $\text{LaAl}_2\text{-V}$ mixture after 60 hours of mechanical alloying.

うな塑性流動組織は観察されないものの、Fig. 9 で見られたように、母相中に球状の黒点が観察されるが、その大きさは MA を 20 時間行ったものよりもやや小さい傾向にあり、その分布する面積割合は高い。これは、MA 時間を長くすることにより、添加した V がナノサイズにまで良好に粉碎され、均等分散したためと考えられる。なお、Fig. 9 および 10 から得られたこれらの知見は、上述の Fig. 5 の結果を裏付けることがわかる。

Fig. 11 には、これらの創製粉末についての格子像および回折像観察結果について示す。同図(a)に示した格子像観察写真より、結晶化した球形の組織とその周囲の非晶質相を観察でき、同図中に示した回折像観察からも、ハローな回折パターンとナノサイズ化した bcc 構造の回折像が確認でき、これより非晶質化し LaAl 合金相中に結晶化したナノサイズの V が分散していることが確認できる。他方、MA を 60 時間行ったもの(b)でも、同様の組織が観察でき、ナノサイズ化した V の結晶子サイズは同図(a)に示した 20 時間のものと比較して小さいものの、格子像観察、回折像観察より、総じて非晶質化した LaAl 相中に結晶化した bcc-V が分布した組織であることが明らかとなった。

これらの結果は、既報^{13,14)}の様に、C14 ラーベス相を有する CaMg_2 合金のみをメカニカルグライディング (MG) を行った結果とよく一致している。Fig. 12 は、その CaMg_2 合金を 2, 10 および 60 時間のメカニカルグライディングを行った場合の格子像と回折像について示したものである。同図より、2 および 10 時間の MG では、スポット的な回折点や大きな結晶子の格子像が確認できるが、60 時間の MG により回折リングはハローとなり、明瞭な格子像が確認されないことがわかる。つまり、本 LaAl 合金系においても、メカニカルアロイングを行うことで発生した過剰エネルギーは、母相のアモルファス化^{15,16)}を誘発すると考察される。

以上の結果より、Laves 相を有する LaAl 合金と bcc-V とを MA を行い、合金化を達成する半経験的事象を実証しようと試みたが、Laves 相が非晶質化してしまい、bcc 構造合金の合成にまでは至らなかった。このことは、合金化を試みたこれら元素の原子サイズ比に起因するものと考察される。すなわち、C14 ラーベス相を用いて合金化が達成できた $\text{CaMg}_2\text{-V}$ 系合金の場合と、本研究の場合とでは、既報^{17,18)}のように構成元素の原子サイズ比が大きく違い、bcc-V 中に La および Al が固溶されなかった結果、bcc 構造合金を得ることが出来なかったと考察される。

つぎに、60 時間のメカニカルアロイングにより創製を試みた試料粉末についての水素との親和性について検討した結果について Fig. 13 に示す。水素との活性化処理後、600°Cにておよそ 2 MPa の水素雰囲気中に 100 時間晒し、脱気後 TDS により昇温時の水素放出スペクトルを測定した。

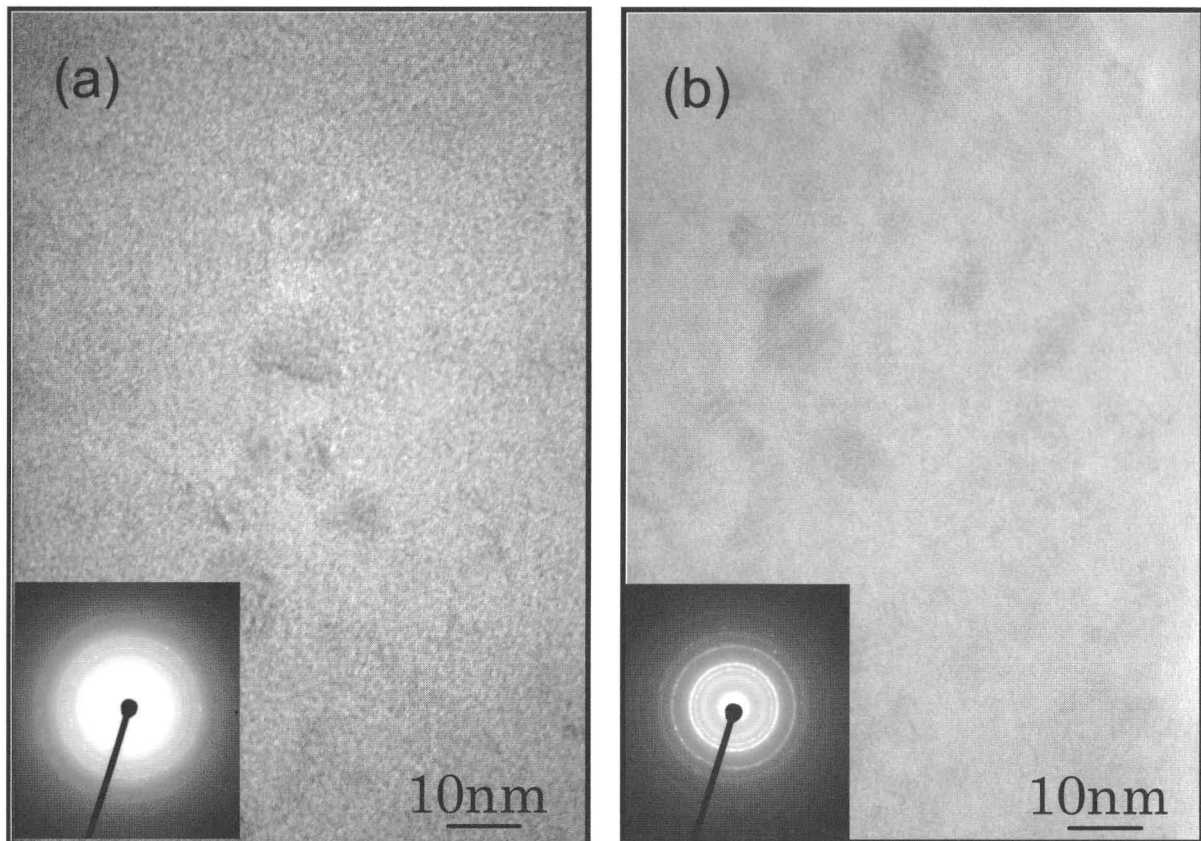


Fig. 11 Lattice and diffraction images of $\text{LaAl}_2\text{-V}$ mixtures after (a) 20 and (b) 60 hours of mechanical alloying.

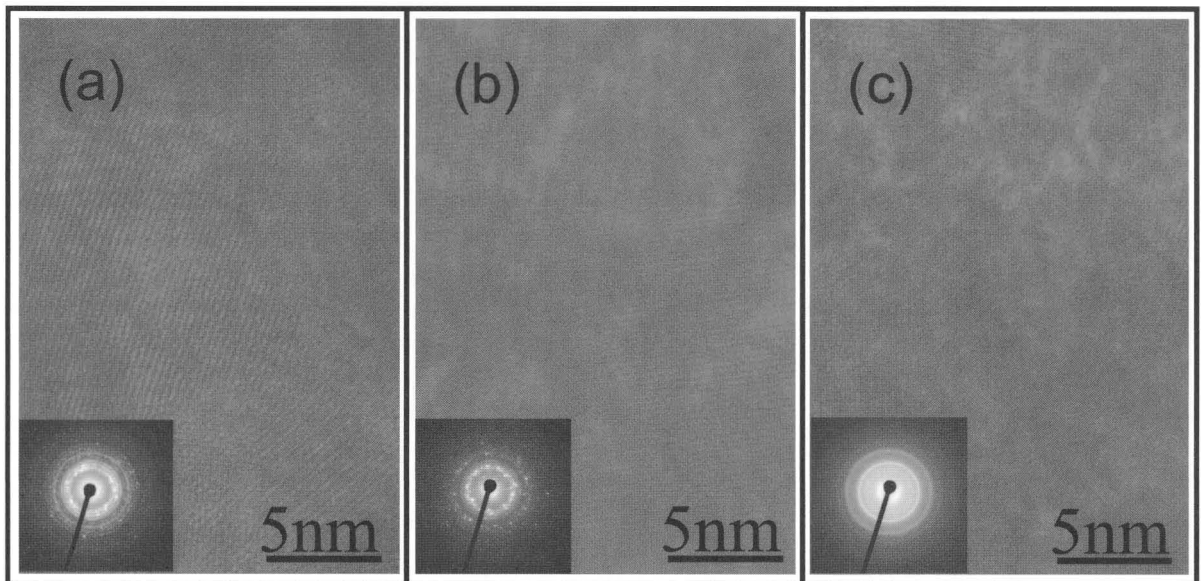


Fig. 12 Lattice and diffraction images of CaMg_2 alloy prepared by mechanical grinding for various time. (a) 2h, (b) 10h, (c) 60h

Fig. 13 より本試料粉末は、昇温とともに、水素分圧および水素イオン電流は大きく変化せず、水素の放出は確認できなかった。よって本創製試料粉末は、水素との親和性が乏しいものと考察される。この理由としては、創

製合金がメカニカルアロイング処理により非晶質化したため、良好に水素との親和性を示さなかったものと考察される。

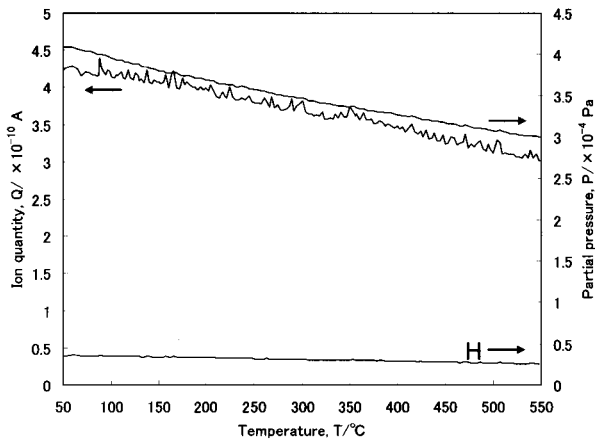


Fig. 13 TDS spectrum during the heating from R.T. for a mechanically alloyed $\text{LaAl}_2\text{-V}$ mixture for 60h.

4. 結言

繰り返しの塑性加工法であるメカニカルアロイング(MA)法を用いて、 MgCu_2 型の Laves 相である LaAl_2 合金と bcc-V との合成を試み、Laves phase related BCC solid solution の半経験則の実証を目的として、得られる粉末の性状と、創製粉末の水素との親和性を検討した結果、以下の結論が得られた。

1. $\text{LaAl}_2\text{-V}$ のメカニカルアロイング(MA)処理により、合金の構造は非晶質化し、bcc 構造合金の合成は困難である。
2. LaAl 相のメカニカルグライディング(MG)処理は非晶質相の発現を誘起する。
3. 創製粉末試料は、良好な水素との親和性は認められない。
4. 3 元系 BCC 固溶体合金を合成する場合、Laves 相構成原子サイズ比にある制限の存在が予想される。

謝辞

本研究は、(独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO 技術開発機構)「水素安全利用等基盤技術開発(水素に関する共通基盤技術開発-高容量水素吸蔵合金と貯蔵タンクの開発)」より委託を受けて実施した。

また、本試料分析についてご協力いただきました、東海大学未来科学共同研究センター 技術共同管理室 技師 宮本 泰男氏に深謝いたします。

5. 参考文献

- 1) 三浦秀士, 高木研一: 粉末冶金の科学, 内田老鶴園 p88, (1995).
- 2) M. Nakamura, M. Nobuki, T. Tanabe, T. Kumagai, I. Mutoh and E. Abe: Microstructure control and high temperature properties of TiAl based alloys, *Intermetallics*, **6**, 637-641, (1998).
- 3) 久保輝一郎: メカノケミストリー概論, 東京化学同人, p63, (1971).
- 4) J.C. Crivello, T. Nobuki, S. Kato, M. Abe and T. Kuji: Hydrogen absorption properties of the γ

- $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ phase and its Al-rich domain, *Journal of Alloys and Compounds*, **446-447**, 157-161, (2007).

- 5) J. C. Crivello, T. Nobuki and T. Kuji: Limits of the Mg-Al γ phase range by ball-milling, *Intermetallics*, **15**, 1432-1437, (2007).
- 6) J.C. Crivello, T. Nobuki and T. Kuji: Improvement of Mg-Al alloys for hydrogen storage applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**, 1937-1943, (2009).
- 7) 阿部真丈, 信木関, 久慈俊郎: ボールミリングで作製したナノ構造 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 合金の結晶化挙動とその水素吸収特性, *軽金属*, **59**, 75-80, (2009).
- 8) T. Nobuki, M. Chiba and T. Kuji: Synthesis of CaMg-based alloys and their hydrogenation properties, *Journal of Alloys and Compounds*, **446-447**, 152-156, (2007).
- 9) Y. Zhang, Y. Tsushiro, H. Enoki and E. Akiba: The study on binary Mg-Co hydrogen storage alloys with BCC phase, *Journal of Alloys and Compounds*, **393**, 147-153, (2005).
- 10) T. Kondo and Y. Sakurai: Hydrogen absorption-desorption properties of Mg-Ca-V BCC alloy prepared by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, **417**, 164-168, (2006).
- 11) W. Sinkler: A Laves phase-body-centered cubic structural relationship determined using high voltage electron microscopy, *Acta Materialia*, **44**, 1623-1636, (1996).
- 12) T. Kuji, S. Nakayama, N. Hanzawa and Y. Tabira: Synthesis of nano-structures b.c.c. Mg-Tm-V (Tm=Ni, Co, Cu) alloys and their hydrogen solubility, *Journal of Alloys and Compounds*, **356-357**, 456-460, (2003).
- 13) 信木関, 久慈俊郎: MG を行った CaMg_2 合金の水素化特性, *日本金属学会第 139 回全国大会概要*, **200**, (2006).
- 14) 信木関, 久慈俊郎: $\text{CaMg}_2\text{-C}$ 系合金の創製とその組織形態, *軽金属学会第 113 回全国大会概要*, **239**, (2007).
- 15) 新宮秀夫: 状態図の制約なしに合金を作る技術, *金属*, **71**, 43-46, (2001).
- 16) 新宮秀夫: 新しい金属系材料の設計と製造技術, *材料*, **40**, 22-27, (1991).
- 17) 信木関, 久慈俊郎: メカニカルアロイングによる CaMg 系 bcc 合金の創製とその水素親和性, *日本金属学会誌*, **70**, 916-920, (2007).
- 18) T. Nobuki and T. Kuji: Synthesis of Laves phase related bcc alloys and their hydrogenation, *Journal of Advanced Science*, **19**, 11-15, (2007).